This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) REPUBLIC OF FRANCE

NATIONAL INSTITUTE
OF INDUSTRIAL PROPERTY

PARIS
----

(11) Publication no: *2 571 621*
Use only for
requests for copies

(21) National registry number: 84 09181

(51) Int. Cl, : A 61 L 29/00; A 61 M 26/00;
B 29 B 9/06; B 29 C 47/00,
47/04/B 29 K 105:22.

(12) UTILITY PATENT APPLICATION A3

(22) Date filed: June 13, 1984

(30) Priority:

(43) Date application was made available to the public: BOPI* "Patents" no. 16 of April 18, 1966.

(60) References to other related national documents:

(71) Applicant(s) : PLOWIECKI Léopold – FR

(72) Inventor(s): Léopold Plowiecki

(73) Patent Holder(s):

(74) Legal Proxy: Chambon Law Offices

(54) Catheter tube, opaque to X-rays, and the process for manufacturing it.

(57) The invention concerns a catheter formed from at least one layer consisting of a mixture of at least one thermoplastic, with a material that is opaque to X-rays, which is remarkable in that the material that is opaque to X-rays is made of tungsten.

The invention also concerns a manufacturing process that consists of: a. micronizing the tungsten, b. mixing the micronized tungsten with at least one thermoplastic, either chips or granules, c. hot-extruding the resulting mixture in the form of cords, d. transforming the resulting cords, into regular particles, e. extruding the catheter using the resulting particles.

FR 2 571 621 – A3

---

*BOPI = Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle

Copies available for sale at the NATIONAL PRINTWORKS, 27, rue de la Convention – 75732 PARIS CEDEX 16

The invention involves a catheter tube that is opaque to X-rays, and the process for manufacturing it.

Catheters are generally fabricated by extrusion using thermoplastic, loaded with a material that is opaque to X-rays, so as to allow them to be followed in fluoroscopy.

The thermoplastics that are generally used are fluorocarbon resins, polyacetate resins, polyamides, polyethylenes, ABS, PVC.

In order to opacify these thermoplastics, use is known of bismuth or barium salts or oxides which are easy to micronize and to mix with thermoplastic materials.

The proportion of these products is around 40% of the total mixture, which tends to make the finished products breakable.

If bismuth salts are readily used, it is impossible to use pure bismuth, because the latter easily degrades at extrusion temperatures. Moreover, oxides release gasses during transformation, notably with fluorocarbonated resins, which causes porosity in the finished product.

The catheters must, moreover, have internal and external surfaces that are perfectly smooth, in order to avoid, specifically, coagulation, given that the diameters are very small in most catheters.

It is very difficult to find the ideal material that features proper tolerance (non-toxic), which allows us to obtain surfaces that are perfectly smooth and that are easily mixable.

The inventor defeated a prejudice and found a new application for tungsten.

Tungsten is a metal that is very hard and which is à priori difficult to micronize, such that it is generally found in commerce in granule size of about 15 microns. This hard metal is used primarily in metallurgy.

Although these factors cause an unfavorable prejudice in the use of tungsten as an opacifacient of a catheter manufactured by extrusion, the inventor has discovered that this metal has a strong opacity to X-rays, very good mixing qualities with thermoplastics, very good tolerance by the human body, an excellent resistance to temperature and allows surfaces to be obtained that are perfectly smooth. The inventor has therefore discovered that it was possible to use a pure metal as an opacifying material and that, among all known metals, tungsten was particularly appropriate.

This is why the inventor has proposed a catheter consisting of a mixture of at least one thermoplastic, with a material that is opaque to X-rays, which is remarkable in that the material that is opaque to X-rays is tungsten.

The tungsten that is mixed with the thermoplastic(s) is micronized beforehand, i.e. reduced to particles on an order of one micron, whereas its proportion in the final mixture is around 20%, much less than with, for example, a bismuth oxide.

The inventor is proposing a manufacturing process according to the extrusion technique, which consists of:

a) micronising the tungsten
b) mixing the micronized tungsten with at least one thermoplastic, in chips or granules,
c) heat-extruding the resulting mixture in the form of cords,
d) transforming the resulting cords into regular particles,
e) extruding the catheter using the resulting particles.

Even so, in order to obtain an even better hot mixture, the inventor recommends executing operation (c) several times, proceeding each time with an intermediate operation of crushing the cords resulting at the end of each operation (c).

After the final (c) operation, the cords are then subjected to the above mentioned operation (d) so as to obtain a master mixture, ready for final extrusion of the catheters.

It is of course possible to add colorants to the mixtures for final differentiation of the resulting catheters.

Moreover, if the catheter can comprise only one layer, it is of course also possible to co-extrude at least one thermoplastic coating with the layer comprising the tungsten.

CLAIMS

1) Catheter formed from at least one layer comprising a mixture of at least one thermoplastic with a material that is opaque to X-rays, distinguished by the fact that the material that is opaque to X-rays is tungsten.

2) Catheter according to claim 1, distinguished by the fact that the tungsten that is mixed with the thermoplastic material(s) is micronized beforehand.

3) Catheter according to one of claims 1 and 2, distinguished by the fact that the proportion of tungsten in the mixture is about 20%.

4) Manufacturing process for a catheter according to one of claims 1 to 3, distinguished by the fact that it consists of:

a) micronizing tungsten,
b) mixing the micronized tungsten with at least one thermoplastic, in chips or granules,
c) hot-extruding the resulting mixture in the form of cords,
d) transforming the resulting cords into regular particles,
e) extruding the catheter using the resulting particles.

5) Process according to claim 4, distinguished by the fact that it consists of carrying out operation (c) several times, proceeding each time with an intermediate operation of grinding the resulting cords at the end of each operation (c).

6) Process according to one of claims 4 and 5, distinguished by the fact that it consists of co-extruding at least one thermoplastic coating with the layer comprising the tungsten.

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 571 621**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **84 09181**

(51) Int Cl^4 : A 61 L 29/00; A 61 M 25/00; B 29 B 9/06; B 29 C 47/00, 47/04 // B 29 K 105:22.

(12) DEMANDE DE CERTIFICAT D'UTILITÉ A3

(22) Date de dépôt : 13 juin 1984.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 16 du 18 avril 1986.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *PLOWIECKI Léopold.* — FR.

(72) Inventeur(s) : Léopold Plowiecki.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Chambon.

(54) Tube cathéter opaque aux rayons X et son procédé de fabrication.

(57) L'invention concerne un cathéter formé d'au moins une couche comportant un mélange d'au moins un thermoplastique avec une matière opaque aux rayons X, qui est remarquable en ce que la matière opaque aux rayons X est du tungstène.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication qui consiste à : *a.* microniser du tungstène, *b.* mélanger le tungstène micronisé avec au moins un thermoplastique en copeaux ou en granulés, *c.* extruder à chaud le mélange obtenu sous forme de joncs, *d.* transformer les joncs obtenus en particules régulières, *e.* extruder le cathéter à partir des particules ainsi obtenues.

FR 2 571 621 - A3

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

L'invention concerne un tube cathéter opaque aux rayons X et son procédé de fabrication.

Les cathéters sont généralement fabriqués par extrusion à partir de thermoplastiques chargés d'un matériau opaque aux rayons X de manière à permettre de les suivre en radioscopie.

Les thermoplastiques généralement utilisés sont les résines fluorocarbonées, résines polyacétates, polyamides, polyéthylènes, ABS, PVC.

Pour opacifier ces thermoplastiques, il est connu d'utiliser des sels ou des oxydes de bismuth ou de baryum qui sont faciles à microniser et à mélanger avec les matières thermoplastiques.

La proportion de ces produits est d'environ 40% du mélange total, ce qui a tendance à rendre cassants les produits finis.

Si on utilise couramment des sels de bismuth, il est impossible d'utiliser du bismuth pur, car celui-ci se dégrade facilement aux températures d'extrusion. Les oxydes dégagent en outre des gaz pendant la transformation, notamment avec les résines fluorocarbonées, ce qui provoque une porosité du produit fini.

Les cathéters doivent de plus présenter des surfaces intérieure et extérieure parfaitement lisses pour éviter notamment des coagulations étant donné les diamètres très réduits de la plupart des cathéters.

Il est très difficile de trouver la matière idéale qui présente une bonne tolérance (non toxique), qui permet d'obtenir des surfaces parfaitement lisses et qui soit mélangeable facilement.

L'inventeur a vaincu un préjugé et trouvé une application nouvelle du tungstène.

Le tungstène est un métal très dur et donc à priori difficile à microniser de telle sorte qu'on le trouve généralement dans le commerce avec une granulométrie d'environ 15 microns. Ce métal dur est utilisé principalement en métallurgie.

Bien que ces facteurs entraînent un préjugé défavorable dans l'utilisation du tungstène comme opacifiant d'un cathéter fabriqué par extrusion, l'inventeur a découvert que ce métal présentait une forte opacité aux rayons X, de très bonnes qualités de mélange avec les thermoplastiques, une très bonne tolérance par le corps humain, une excellente tenue en température et permettait d'obtenir des surfaces parfaitement lisses. L'inventeur a donc découvert qu'il était possible d'utiliser un métal pur comme matière opacifiante et que, parmi tous les métaux connus, le tungstène était particuliérement approprié.

C'est pourquoi l'inventeur propose un cathéter comportant un mélange d'au moins un thermoplastique avec une matière opaque aux rayons X, qui est remarquable en ce que la matière opaque aux rayons X est du tungstène.

Le tungstène qui est mélangé avec le ou les thermoplastiques est préalablement micronisé, c'est à dire réduit en particules de l'ordre du micron, tandis que sa proportion dans le mélange final est d'environ 20%, soit bien moins qu'avec un oxyde de bismuth par exemple.

L'inventeur propose un procédé de fabrication selon la technique d'extrusion qui consiste à:

a) microniser du tungstène,

b) mélanger le tungstène micronisé avec au moins un thermoplastique en copeaux ou en granulés,

c) extruder à chaud le mélange obtenu sous forme de joncs,

d) transformer les joncs obtenus en particules régulières,

e) extruder le cathéter à partir des particules ainsi obtenues.

Toutefois, pour obtenir encore un meilleur mélange à chaud, l'inventeur préconise d'effectuer plusieurs fois l'opération c) en procédant à chaque fois à une opération intermédiaire de broyage des joncs obtenus à la fin de chaque opération c).

Aprés la dernière opération c), les joncs subissent alors l'opération d) précitée de manière à obtenir un mélange maître prêt à l'extrusion définitive des cathéters.

Il est bien sûr possible de rajouter dans les mélanges des colorants pour différencier ultérieurement les cathéters obtenus.

En outre, si le cathéter peut ne comporter qu'une couche, il est bien sûr possible aussi de coextruder au moins un revêtement thermoplastique avec la couche comportant le tungstène.

REVENDICATIONS

1) Cathéter formé d'au moins une couche comportant un mélange d'au moins un thermoplastique avec une matière opaque aux rayons X, caractérisé en ce que la matière opaque aux rayons X est du tungstène.

2) Cathéter selon la revendication 1, caractérisé en ce que le tungstène mélangé avec le ou les matières thermoplastiques est préalablement micronisé.

3) Cathéter selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la proportion de tungstène dans le mélange est d'environ 20%.

4) Procédé de fabrication d'un cathéter selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste à:

a) microniser du tungstène,

b) mélanger le tungstène micronisé avec au moins un thermoplastique en copeaux ou en granulés,

c) extruder à chaud le mélange obtenu sous forme de joncs,

d) transformer les joncs obtenus en particules régulières,

e) extruder le cathéter à partir des particules ainsi obtenues.

5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer plusieurs fois l'opération c) en procédant à chaque fois à une opération intermédiaire de broyage des joncs obtenus à la fin de chaque opération c).

6) Procédé selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce qu'il consiste à coextruder au moins un revêtement thermoplastique avec la couche comportant du tungstène.